CHEMIE

I. VERSUCHE ZUR EICHUNG VON HÄRTUNGSKATALYSATOREN.

II. ZUR AKTIVIERUNG VON REINNICKEL-KATALYSATOREN

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG
DER DOKTORWÜRDE
DER PHILOSOPHISCHEN U. NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
WESTFÄLISCHEN WILHELMS-UNIVERSITÄT
ZU MÜNSTER

VORGELEGT VON
HANS KRAUSSER
AUS HAMM (WESTF.)

1936

MÜNSTER I. W.

Buchdruckerei A. Hasselbeck, Hamm (Westf.)

Tag der mündlichen Prüfung: 14. 12. 1936.

Dekan: Herr Prof. Dr. Trier

Berichterstatter: Herr Prof. Dr. K a u f m a n n.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Versuche zur Eichung von Härtungs-Katalysatoren.

Allgemeiner Teil:

Der Gedanke, die katalytische Hydrierung zur quantitativen Bestimmung ungesättigter Verbindungen auszuwerten, ging von Erdmann und Bedfort[1]) aus. Es folgten Arbeiten von Paal,[2]) Willstätter[3]) und Skiba[4]). Sie führten zu einer neuen Fettkonstanten, der „Hydrier" — oder „Wasserstoffzahl"[5]) deren genaue Definition von Grün und Halden stammt. Sie ist aufzufassen als die Gewichtsmenge Wasserstoff, die von 10 000 Teilen Substanz aufgenommen wird und gibt somit lediglich einen Einblick in den mehr oder weniger ungesättigten Charakter der vorliegenden Substanz.

Die Hydrierung soll bei derartigen Bestimmungen sämtliche ungesättigten Bindungen erfassen. Die Hydrierzahl entspricht somit in der Regel der Jodzahl. Nur in Fällen erschwerter Halogenaddition, z. B. bei Diensäuren, ist sie größer und zum Ersatz der Jodzahl geeignet.

Die Methoden der Bestimmung der Hydrierzahl nehmen keine Rücksicht auf die mehr oder weniger leichte Hydrierung oder die mehr oder weniger hohe Aktivität des Katalysators. Man kann sie daher nicht verwenden, um die zur Härtung bestimmten Fette auf einen Gehalt an Katalysatorgiften (Schleimstoffen usw.) zu prüfen, oder um einen Katalysator auf seine Wirkung exakt zu prüfen.

Es war mir nun die Aufgabe gestellt, die Frage der Eichung von Katalysatoren zu bearbeiten. Mit Hilfe einer Einheitsapparatur und eines konstanten Testmaterials sollten Katalysatoren auf ihren Wirkungswert geprüft werden. Dies konnte z. B. durch die Abnahme der Jodzahl in bestimmten Zeiten und unter bestimmten Versuchsbedingungen ermittelt werden. Somit wäre die Qualität eines Katalysators zahlenmäßig festzulegen, z. B. in Form einer Katalysatorkennzahl. Hat man auf diese Weise geeichte Katalysatoren in Händen, so ist es leicht, unbekannte Fette auf ihr Verhalten bei der Hydrierung zu prüfen.

---

[1]) Ber. 42, 1326 (1909)
[2]) Ber. 41, 813 (1908)
[3]) Ber. 43, 1176 (1910)
[4]) „Ueber katalytische Reduktion organ. Verbindungen". Stuttgart 1912, S. 26.
[5]) Grün u. Halden, Ztschr. d. Oel- u. Fettindustrie 44 (1924).

Die heterogene Katalyse.

Unter „heterogener" Katalyse verstehen wir die Katalyse mittels fester Stoffe unter stetiger Wechselwirkung zwischen Gas und Flüssigkeit, Flüssigkeit und Katalysator, Gas und Katalysator. Bevor auf die Frage der Eichung von Katalysatoren näher eingegangen wird, soll der heutige Stand neuerer Auffassungen über den Chemismus der heterogenen Katalyse besprochen werden.

Das Wort „Katalysator" prägte erstmalig Berzelius[1]) im Jahre 1835. Ostwald hat 1888 den Begriff des Katalysators dahin ausgelegt, daß es sich um einen Stoff handelt, der die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zweier Stoffe aufeinander verändert, ohne im Endprodukt in Erscheinung zu treten.

Bereits vor Berzelius war man auf Stoffe aufmerksam geworden, die als Reaktionsträger bezw. Beschleuniger bekannt waren.

So erkannten Clément und Désormes[2]) 1808 die Funktionen der Stickoxyde bei der Sauerstoffübertragung im Schwefelsäure-Bleikammerprozeß, welche ebenfalls als Katalysatoren zu werten sind. Davy[3]) untersuchte die Einwirkung von Platin, z. B. bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, ebenso wie er auf die verzögernde bezw. vergiftende Wirkung aufmerksam wurde, die Gase wie Schwefelwasserstoff auf das Platin ausüben. Faraday[4]) stellte im Jahre 1834 Betrachtungen über den Mechanismus der Kontaktwirkung des Platins an, die man als das Gerüst für die heutige Auffassung von Ursachen und Wirkung der heterogenen Katalyse bezeichnen kann. Er wies auf die Vorbedingungen zur Aktivität, nämlich einer vollkommenen reinen Oberfläche hin; ferner erkannte er die reaktionsfördernde Wirkung der Katalysatoren und stellte fest, daß ihre Tätigkeit durch voraufgehende Adsorption oder durch anfänglich labile Bindungen der reagierenden Körper mit ihnen bedingt ist. Berzelius[5]), der, wie oben schon gesagt, erstmalig das Wort „Katalysator" geprägt hat, verstand darunter besondere Agenzien, die bei gewissen chemischen Umwandlungen unbedingt zugegen sein müssen, um mittels ihrer katalytischen Kraft, einer neuen Erscheinungsform der chemischen Affinität, die Reaktion zweier Stoffe aufeinander in die Wege zu leiten.

Liebig stellte eine Schwingungstheorie der Katalyse auf, die aber leider durch die praktischen Erfahrungen widerlegt wurde. Es könnten noch viele andere Forscher aufgezählt werden, die im Laufe des 19. Jahrhunderts das Problem der Katalyse zu lösen versuchten, doch waren ihre Arbeiten mehr oder weniger uneinheitlich und für eine Erklärung der praktischen Versuchserfahrungen unbrauchbar.

---

[1]) Jahresberichte f. Chemie 13, 237, (1836)
[2]) An Chim. Plup. 59, 329, (1806)
[3]) H. Davy, Phil. Trans. 97, 45, (1817)
[4]) Faraday, Phil. Trans. 114, 55, (1834)
[5]) Berzelius ‚Jahresber. f. Chemie 13, 237, (1836)

Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen interessieren nur die neueren Auffassungen der Katalyse. Zwei Theorien stehen sich hier nun gegenüber, die physikalische und die chemische oder „Zwischenverbindungstheorie".

Die Grundlage der physikalischen Theorie war die Feststellung, daß gewisse katalytisch wirksame Stoffe, wie Platin und Holzkohle, die Fähigkeit besitzen, Gase in dünner Schicht auf ihrer Oberfläche zu konzentrieren. Der Physiker van't Hoff schloß hieraus auf eine Komprimierung und Konzentrierung der Gase auf der Oberfläche des Katalysators ohne chemische Bindung in derartig starkem Maße, daß mittels eines calorischen Effektes die chemische Umwandlung stark beschleunigt werde. Man nahm eine mehrere Moleküle starke „Diffusionsschicht" auf der festen Oberfläche des Katalysators an, ohne chemische Veränderung derselben. Sabatier[1]) bewies an einigen Beispielen, daß diese Theorie nicht stichhaltig ist, da die gleichen Ausgangsprodukte bei verschiedenen Katalysatoren auch verschiedene Endprodukte geben, ein Zeichen dafür, daß die Katalysatoren ausgesprochen selektiven Charakter bezüglich ihrer chemischen Affinität haben. Diese Feststellung konnte auch im Verlaufe dieser Arbeit gemacht werden. So gelang es z. B. nicht, mit frisch bereitetem Kupferhydrid eine Härtung von Sojaöl im Bombenrohr unter Druck zu erhalten, während auf Zusatz von 2 % Nickel eine sichtbare Härtung eintrat.

Erst Arbeiten von Lord Raleigh[2]), Hardy[3]) und Langmuir[4]) brachten eine Aufklärung der physikalischen Natur der Adsorption, indem sie nachwiesen, daß eine einmolekulare Schicht für die Gasadsorption verantwortlich ist, eine Feststellung, die mit der chemischen Affinitätstheorie durchaus in Einklang zu bringen ist. De la Rive und Marcet[5]) stellten erstmalig eine chemische Zwischenverbindungstheorie auf, die von Berthelot[6]) weiter ausgebaut wurde. Sie waren der Ansicht, daß die Anlagerung des Wasserstoffs über die Komplexbildung von Verbindung, Katalysator und Wasserstoff ging. Forscher wie Engler und Weißberg[7]) sowie Fahrion[8]) haben die Autoxykatalyse mit der Bildung von labilen Peroxyden erklärt. Fokin[9]) schloß sich dieser Theorie an und versuchte nun, sie auf die katalytische Hydrierung zu übertragen. Die Anlagerung des Wasserstoffs würde nach seiner Ansicht also über die Bildung von labilen Hydriden der Katalysatormetalle gehen, die ihrerseits den aufgenommenen Wasserstoff in sehr aktiver atomarer Form an die

---

[1]) „Die Katalyse in der organischen Chemie" 2. Aufl. 1927.
[2]) Pr. Roy. Soc. 47, 364 (1890)
[3]) Pr. Roy. Soc. (A) 86, 631 (1912); 88, 303 (1913)
[4]) J. Am. chem. Soc. 38, 2221 (1916); 39, 1848 (1917) 40, 1361 (1918).
[5]) An. Chim. Phys. 39, II, 328 (1828)
[6]) An. Chim. Phys. (S) 21, 176 (1880)
[7]) „Kritsch. Studien über die Vorgänge der Autoxydation". Verl. Vieweg 1904.
[8]) Chem. Zeit.. 28, 1199 (1904)
[9]) Chem. Ztr. Bl. 1906 Bd. II, 759; 1907, I, 324, 1907 Bd. II, 1324; 1908, 1995

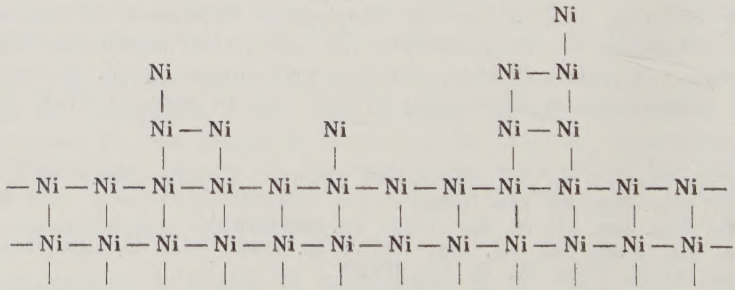
Akzeptoren abgeben. Erdmann[1]) war ebenfalls der Ansicht, daß z. B. ein sich intermediär bildendes Nickelhydrür der Wasserstoffüberträger bei der Fetthärtung ist. Daß atomarer Wasserstoff allein zur Erklärung der Hydrierung von Fetten nicht ausreicht, zeigt die Erfahrung, daß aus Metallen und Säuren erzeugter Wasserstoff nicht härtet. Auch konnte ich zeigen, daß Wasserstoff, der von Kupferhydrid entbunden wird, nicht hydriert. Wieland[2]) hält es für ausgeschlossen, daß sich der Wasserstoff atomar anlagert, vielmehr nimmt er an, daß die Hydrierung über die Bildung eines äußerst labilen Komplexes aus ungesättigter Verbindung und Hydrid geht, wobei nachträglich das Katalysatormetall wieder abgeschieden wird. Diese Theorie kommt der heutigen Auffassung schon erheblich näher, wenngleich man annimmt, daß die intermediäre Bildung von Hydriden nicht der wirksame Faktor der Katalyse ist.

Die heutige Erklärung der katalytischen Hydrierung geht dahin, daß unter Voraussetzung einer gewissen Affinität von ungesättigter Verbindung und Wasserstoff zum Katalysator ein Komplex entsteht, der sich dann aufspaltet. Diese Theorie vertraten erstmalig Armstrong und Hilditch[3]). Sie ließen primär Katalysator und organische Verbindung aufeinander einwirken. Der so gebildete Komplex wurde durch Wasserstoff, der ebenfalls mit dem Katalysator in Bindung trat, gespalten:

$$— CH = CH — + Ni + H_2 \rightleftharpoons (— CH = CH —, Ni, H_2,) \rightleftharpoons$$
$$\rightleftharpoons (—CH_2 — CH_2 —, Ni) \rightleftharpoons Ni + — CH_2 — CH_2 —.$$

Man nimmt also an, daß organische Verbindungen in gleicher Weise wie Wasserstoff zu dem Katalysator in bestimmten chemischen Beziehungen stehen, obwohl es äußerst schwierig ist, stabile Zwischenverbindungen aus Katalysatoren und Reaktionskomponenten zu isolieren.

Taylor[4]) hat ausgedehnte Versuche über Hydriergeschwindigkeit, Katalysatoroberfläche und Verhalten der Katalysatoren gegen Erhitzen und Vergiftungen angestellt und hieraus eine Erklärung für ihre Wirksamkeit und Empfindlichkeit gegeben. Nach seiner Ansicht zeigt ein aktiver Katalysator folgende Schichtgitterstruktur:



[1]) Journal f. Prakt. Chemie 1915, 91, 469
[2]) Ber. 45, 484, (1912)
[3]) Pr. Roy. Soc. 96, 137 (1919); 98, 27 (1920)
[4]) Pr. Roy. Soc. (A) 108, 105 (1925) Journ. phys. chem. 30, 150 (1926)

Die Aktivität ist begründet in der mehr oder weniger großen Anzahl isolierter, sehr labiler Nickelatome, die durch die benachbarten Atome weniger abgesättigt und daher aktiver, d. h. geneigt sind, chemische Bindungen mit fremden Molekülen einzugehen. Voraussetzung für erhöhte Wirksamkeit ist also nach Taylor's Ansicht eine möglichst inhomogene Oberfläche. Aus obigem Bild erklärt sich weiterhin noch die Wirkung der Kontaktgifte und anderer hemmender Fremdstoffe, welche die freien Valenzkräfte der weniger gebundenen Nickelatome vernichten, sei es chemisch oder auf mechanischem Wege. Durch die Vergrößerung der Oberfläche und die hierdurch begünstigte Bildung zahlreicher freiliegender Nickelatome erklärt sich auch die größere Aktivität von auf Trägern niedergeschlagenen Katalysatoren, die mithin auch unempfindlicher gegen Katalysatorgifte sind, als solche ohne Träger. Ferner erklärt sich hieraus, daß bei Katalysatoren ohne Träger die Gefahr einer Sinterung infolge ihrer kleineren Oberfläche und der engen Berührung der einzelnen Metallteilchen erheblich größer ist, als bei Trägerkatalysatoren; sie sind unempfindlicher gegen Temperaturerhöhungen wie Versuche von Kelber[1]), Thomas[2]), Armstrong[3]) und Hilditch, Pease, Beebe und Taylor[4]) gezeigt haben. Man ist also heute der Ansicht, daß die Voraussetzung für die Katalyse eine geeignete inhomogene Oberfläche ist, die nur dann eine Aktivität zeigt, wenn sie einen bestimmten Stoff trägt, der entweder adsorptionsfähig ist oder die Bildung von Zwischenverbindungen begünstigen kann.

Versuche.

1.) Die Katalysatoren und ihre Herstellungsart:

Welche Anforderungen mußten nun an einen eichfähigen Katalysator gestellt werden?

Vor allem mußte er eine inhomogene, sehr aktive Oberfläche haben, andererseits wieder von homogener Beschaffenheit, d. h. gleichmäßig durchmischt sein, um reproduzierbare, immer gleichbleibende Hydriereffekte zu erzielen. Weiterhin mußte er leicht sein oder, wie man in der Technik sagt, ein großes Schüttgewicht haben, d. h. sein Volumen mußte bei kleinem spezifischem Gewicht sehr groß sein. Bei der besonderen Art der verwandten Hydrierungsapparatur ist dies sehr wichtig, da eine Durchmischung mittels eines Rührers fortfällt und lediglich durch den durchströmenden Wasserstoff bewerkstelligt wird. Als Trägersubstanzen kamen Kieselgur, Kohle oder ganz feines Silicagel in Frage. Bimstein und anderes groberes Material waren für diese Zwecke kaum geeignet, da sie zu schwer sind, und eine gleichmäßige Durchmischung nicht erreicht worden wäre.

---

[1]) Ber. 49. 55, 1868, (1916)
[2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 42, 21 T, (1923)
[3]) Pr. Roy. Soc. (A) 99, 490, (1921)
[4]) Journ. Am. Chem. Soc. 45, 1196, 2235, (1923) 46, 43 (1924)

Es wurde mit unzersetzten und zersetzten Nickelkatalysatoren gearbeitet. Die letzteren wurden entweder unter Luftabschluß im Vakuum oder in vor Oxydation schützenden Medien wie Hartfett, Paraffin oder Stearinsäureester aufbewahrt. Weiterhin gelangten Edelmetallkatalysatoren aus Platin auf Trägern zur Verwendung, welche weniger empfindlich gegen Oxydation sind.

Die Art der verwandten Katalysatoren zeigt nachstehende Uebersicht:

I. **Nickelkatalysatoren auf Trägern.**
- A. Nickelformiat auf Kieselgur,
- B. Nickelformiat, in gehärtetem Sojaöl reduziert,
- C. Nickelformiat, in inertem Medium reduziert.
  - a) in Hartparaffin,
  - b) in Stearinsäureester.
- D. Nickelformiat + Kupferformiat auf Kieselgur.

II. **Trägerlose Nickelkatalysatoren.**
- A. Nickelformiat in Ampullen im Vakuum zersetzt,
- B. Nickelstearat.

III. **Edelmetallkatalysatoren auf Trägern.**
- A. Platin auf Bariumsulfat,
- B. Platin auf Silicagel,
- C. Platin auf aktiver Kohle.

Herstellungsart.

I. A.) **Nickelformiat auf Kieselgur:**

Das Nickelformiat wurde in heißem Wasser gelöst, mit Kieselgur zu einem Brei verrührt, und dieser auf dem Dampfbade unter ständigem Umrühren mittels Rührwerk eingedampft, getrocknet und 8 Stunden in der Kugelmühle pulverisiert.

Mischungsverhältnis: 1 Teil Nickel entsprach 11,6 Teilen Katalysator.

I. B.) **Nickelformiat, in gehärtetem Sojaöl reduziert.**

50 gr. Sojaöl wurden mit 31,45 gr. Nickelformiat = 10 gr. Nickel gemischt, im Normann-Becher 2 Std. bei 220° unter Durchleiten von CO_2 zersetzt und 3 Std. mit 25 Lt. Wasserstoff pro Std. bei 220° hydriert. Das Endprodukt war grau, hart, spröde und pulverisierbar.

Mischungsverhältnis: 1 Teil Nickel entsprach 6 Teilen Katalysator.

I. C.) a) **Nickelformiat, in Hartparaffin reduziert.**

31,45 gr. Nickelformiat wurden in 20 gr. geschmolzenem Hartparaffin suspendiert und im CO_2-Strom bei 220° im Normann-Becher zersetzt. Die erkaltete Masse wurde pulverisiert und durchgesiebt.

Mischungsverhältnis: 1 Teil Nickel entsprach 3 Teilen Katalysator.

I. C.) b) **Nickelformiat im Stearinsäureester reduz.**

50 gr. Stenol wurden mit 50 gr. Stearinsäure im Normann-Becher unter Durchleiten von Wasserstoff bei 220° 5 Std. verestert. In diesem Medium wurden 31,45 gr. Nickelformiat auf 30 gr. Stearinsäureester 5 Std. bei 220° unter Durchleitung von CO_2 zersetzt. Das festerstarrte Gemisch wurde pulverisiert und durchgesiebt.

Mischungsverhältnis: 1 Teil Nickel entsprach 4 Teilen Katalysator.

I. D.) **Nickelformiat + Kupferformiat auf Kieselgur.**

Nickelformiat und Kupferformiat wurden in heißem Wasser gelöst, mit Kieselgur zu einem Brei verrührt, und dieser auf einem Dampfbade unter ständigem Rühren mittels Rührwerk eingedampft, getrocknet und 8 Std. in der Kugelmühle pulverisiert.

Mischungsverhältnis: 1 Teil Metall (90 % Ni + 10 % Cu) entsprach 13,4 Teilen Katalysator.

II. A.) **Nickelformiat in Ampullen.**

Nickelformiat wurde im Achatmörser gründlich gepulvert und zu 0,1258 gr. = 0,2 % Ni auf 20 gr. Oel in Ampullen aus Jenaer Glas gegeben. Diese Ampullen wurden an einen Glasring mit mehreren Anzapfstellen luftdicht angeschlossen und bei einem Vakuum von 3 mm im Metallbade von 220° ungefähr 3 Std. zersetzt. Die Ampullen wurden im Vakuum zugeschmolzen und für den jeweiligen Versuch unter Oel geöffnet, um Luftzutritt zu vermeiden.

II. B.) **Nickelstearat.**

15 gr. Natriumstearat wurden in 1 Lt. warmem Wasser gelöst, und die warme Seifenlösung in eine 1 %ige Lösung von Nickelsulfat unter ständigem Rühren gegeben, das flockige Präzipitat der schweren Metallseife durch Dekantieren so lange gewaschen, bis das Waschwasser frei von Sulfat war. Das Nickelstearat wurde abgesaugt und im Trockenschrank bei 120° ca. 12 Std. getrocknet.

III. A.) **Platin auf Bariumsulfat.**[1])

Zu 15 gr. reinstem Bariumsulfat, die in heißem Wasser aufgeschlämmt waren, wurde eine 1 gr. Platin enthaltende Lösung von Platinchlorür gegeben, sowie 1 ccm Formaldehyd 40 %ig, diese Mischung mit NaOH alkalisch gemacht und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Nachdem die überstehende Flüssigkeit klar und farblos war, wurde abfiltriert, der Niederschlag bis zu neutralen Reaktion des Waschwassers mit heißem Wasser ausgewaschen, darauf im Vakuum über Alkali getrocknet und in der Kugelmühle staubfein gepulvert.

Mischungsverhältnis: 1 Teil Platin entsprach 16 Teilen Katalysator.

[1]) Nach Willstätter. Waldschmidt — Leitz und Feulgen.
Ber. 23, 289, (1890); 45, 1472, (1912); 54, 113, 360, (1921)

III. B.) **Platin auf Silicagel.**

Herstellung wie bei III. A.

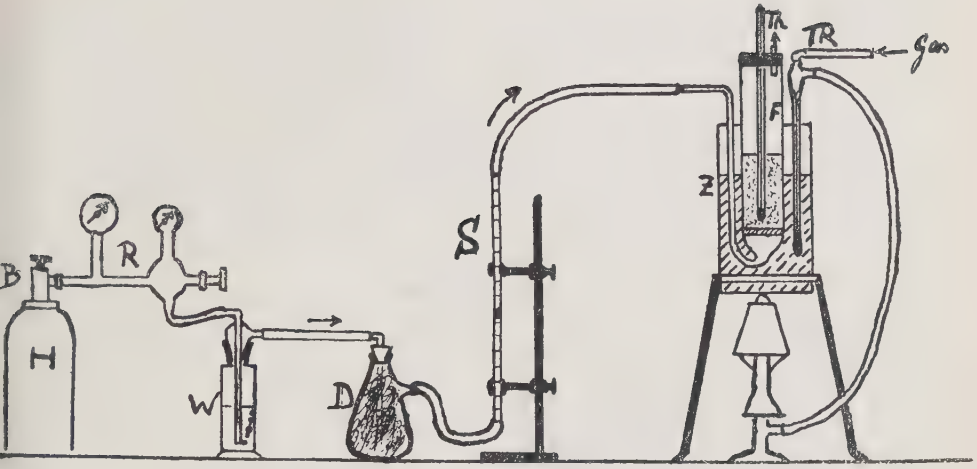
Mischungsverhältnis: 1 Teil Platin entsprach 20 Teilen Katalysator.

III. C.) **Platin auf aktiver Kohle.**

19 gr. aktiver Kohle (Esbit) wurden in etwas Wasser aufgeschlämmt und mit einer 1 gr. Platin als Platinchlorür enthaltenden wässerigen Lösung versetzt. Zwecks gleichmäßigen Aufsaugens der Platinchlorürlösung wurde der Kolben 4 Std. auf ein Wasserbad von 50° gesetzt. Nach dem Erkalten machte man mit konzentrierter Sodalösung alkalisch und reduzierte darauf mit Hydrazinhydratlösung, die tropfenweise unter Umschwenken einfloß. Das Ende der Reaktion ließ sich durch Tüpfeln von $KMnO_4$-Lösung leicht feststellen. Die Platinkohle wurde nunmehr 2 Std. auf dem Wasserbad belassen, darauf mittels heißem Wasser chlor- und alkalifrei gewaschen, zwischen Filtrierpapier möglichst trocken gedrückt und über Calciumchlorid getrocknet.

2.) Die Apparatur:

Es hat sich herausgestellt, daß je nach den äußeren Bedingungen der Hydrierung, wie der Temperatur, dem Wasserstoffdruck, der Natur des Katalysators und seiner äußeren Beschaffenheit, ja sogar der Rührgeschwindigkeit, der Härtungsverlauf ein sehr verschiedener sein kann. In erster Linie bedurfte es größter Reinheit, genauester Messung und weitgehendster Ausnutzung des durchströmenden Wasserstoffes durch möglichst feine Gasverteilung und dadurch Vermehrung seiner Angriffsflächen. Die Verteilung und Ausnutzung des Wasserstoffs hängt im wesentlichen von der Rührgeschwindigkeit ab. Da es sehr schwierig ist, diese ständig konstant zu halten, bezw. die Durchrührung auch je nach Art, Form und Größe des Rührens verschieden ist, war es nötig, eine Apparatur zu finden, bei der das Rührwerk fortfiel. Als günstigstes Hydriergefäß erschien die Kerzenfritte 3G 3—5 der Fa. Schott und Gen., Jena, mit einer Porenweite von 50—100 u, die durch die Feinheit und Gleichmäßigkeit der Porenöffnungen eine konstante und intensive Verteilung des durchgepreßten Wasserstoffs versprach. Eine Durchrührung des Oeles war also hierdurch hinfällig. Die Anordnung der Apparatur ist aus untenstehender Figur ersichtlich. Der Wasserstoff gelangte aus der Bombe B durch ein Reduzierventil R in die zum Trocknen mit Schwefelsäure beschickte Waschflasche W, von dort in ein Druckausgleichgefäß D mit Glaswolle gefüllt, um etwaige SO_2-Dämpfe niederzuschlagen. Als Meßapparatur für den durchströmenden Wasserstoff diente das nun folgende Rotameter S der Rota-Werke Aachen; auf diesem konnte direkt die in 1 Std. durchströmende Wasserstoffmenge in Litern abgelesen werden. Daran schloß sich die Kerzenfritte F an, die sich in einem Metallzylinder Z mit hochsiedendem Spezialöl befand. Geheizt wurde mit Gas, dessen Zufuhr mittels eines Quecksilberthermoregulators TR geregelt wurde. Dieser arbeitete sehr exakt, sodaß die Temperaturschwankungen nie mehr als 1—2° betrugen.



B = Wasserstoffbombe
R = Reduzierventil
W = Waschflasche
D = Druckausgleichgefäß
S = Störungsmesser
Z = Metallzylinder mit Oel
F = Fritte
Th = Thermometer
TR = Thermoregulator

3.) Der Wasserstoff.

Größte Reinheit des Wasserstoffs war ebenfalls Vorbedingung für eine exakte Ausführung der Versuche. Als Verunreinigung kommen folgende Gase in Frage:

a.) Stickstoff, welcher zwar kein Kontaktgift ist, aber als Verdünnungsmittel des Wasserstoffes reaktionshemmend wirken kann.

b.) Gase, die unter der Einwirkung von Wasserstoff und Katalysator einer Reaktion unterliegen und daher durch Inanspruchnahme dieser für die Härtung benötigten Kräfte eine Hemmung der Katalyse hervorrufen. Ein solches Gas ist z. B. Kohlenoxyd, welches bei der Berührung mit Wasserstoff und Katalysator gemäß der grundlegenden Reaktion von Sabatier und Senderens in Methan übergeführt wird:

$$CO + 3\ H_2 = CH_4 + H_2O;$$

c.) Gase, die chemische Veränderungen des Katalysators hervorrufen. Wenn gleich Gase wie unter a) und b) keine ausgesprochenen Kontaktgifte sind, so ist dieses doch in erheblichem Maße der Schwefelwasserstoff, der auf die aktive Oberfläche des Katalysators durch Sulfidbildung chemisch einwirkt und sie dadurch vernichtet.

d.) Als weitere Verunreinigung wäre noch der Wasserdampf anzusehen.

Nickel neigt nach Hilditch[1]) — vor allem, wenn es auf einer Trägersubstanz niedergeschlagen ist, die das Wasser stark adsorbiert, — dazu, Wasser vorzugsweise vor dem Fett zu adsorbieren und sich selbst bei der Reaktionstemperatur mit einem Film aus adsorbiertem Wasser zu bedecken, der den Kontakt zwischen dem flüssigen Fett und der katalytischen Oberfläche unterbindet. Außerdem wirkt Wasser in größeren Mengen spaltend und zerlegt das Oel in freie Fettsäure und Glycerin. Für sämtliche Härtungsversuche wurde Elektrolyt-Wasserstoff der J. G. benutzt, der frei von obigen Verunreinigungen und als 100 %ig rein anzusehen war.

4.) Das Härtungsgut:

Als Härtungsgut diente ein besonderes, raffiniertes Sojaöl, das seine Konstanten

Säure — Zahl	166
Säure — Grad	0,54
Verseifungszahl	197
Jod — Zahl	136
Unverseifbares	0,15

bei vorsichtigem Aufbewahren unter Luftabschluß ständig unverändert beibehielt.

Gerade hier ist auf Verunreinigungen besonders zu achten, da durch diese eine erhebliche Beeinträchtigung und Vergiftung des Katalysators eintreten kann. Hauptsächlich sind es organische Schwefelverbindungen. Außerdem wirken auch die im Oel gelösten Beimengen, wie vor allem Eiweiß- und Schleimstoffe, reaktionsverzögernd auf die Oelhärtung. Sie enthalten Stickstoff, Phosphor und auch Schwefel. Die Verunreinigungen kolloider Natur, wie Schleimstoffe, Harze und Teere, koagulieren zum Teil und schlagen sich auf dem festen Katalysator nieder, um so den Kontakt mit den übrigen Komponenten zu verhindern.

Anders ist die Einwirkung des Schwefels, die zur dauernden chemischen Veränderung der aktiven Katalysatoroberfläche durch Sulfidbildung führt. Als weitere Verunreinigungen des Oeles wären oxydierte, ungesättigte Fette, Abbauprodukte und sauerstoffhaltige Additionsverbindungen von Peroxydcharakter zu nennen. Ein zu hoher Feuchtigkeitsgehalt ist ebenfalls schädlich, wie bereits beim Wasserstoff besprochen wurde.

Wie Kailan und Hardt[2]) gefunden haben, behindern überschüssige Fettsäuren die Hydrierung nicht.

5.) Die Versuche und ihre Auswertung:

Versuchsreihe I.) Der Katalysator IA, Nickelformiat auf Kieselgur, wurde mit dem Oel in die Kerzenfritte gegeben und im Oelbad von

[1]) „Die Katalyse in der angew. Chemie". 1932 Akad. Verlagsgesellsch. m.b.H. S. 205, Leipzig.
[2]) Monatshefte f. Chemie, Wien, 1931 S. 308.

220° unter Durchleiten von CO_2 2 Std. zersetzt. Darauf wurde 1 Std. bei 220° mit 22,5 Lt. Wasserstoff hydriert.

Tabelle I.

Versuche	Fritten	% Ni	Wasserstoff	J. Z.
1.	I	0,2 %	22,5 L	97,5
2.	I	0,2 %	22,5 L	89,3
3.	II	0,2 %	22,5 L	92,5
4.	II	0,2 %	22,5 L	94,1

Die Jodzahlen waren trotz gleichen Versuchsbedingungen ungleichmäßig. Eine Inhomogenität des Katalysators konnte nicht die Ursache sein, da derselbe 8 Stunden in der Kugelmühle pulverisiert worden war. Als Grund wurden Unregelmäßigkeiten bei der Zersetzung angenommen.

Versuchsreihe II.) Um diese auszuschalten, wurde nunmehr mit einem Ni-Katalysator gearbeitet, der bereits zersetzt war. Verwandt wurde der Katalysator IB, Nickelformiat in gehärtetem Sojaöl reduziert und suspendiert.
Der Katalysator wurde in der Kerzenfritte mit dem Oel im CO_2-Strom auf 220° erwärmt. Darauf wurde 1 Std. mit 22,5 L Wasserstoff gehärtet.

Tabelle II.

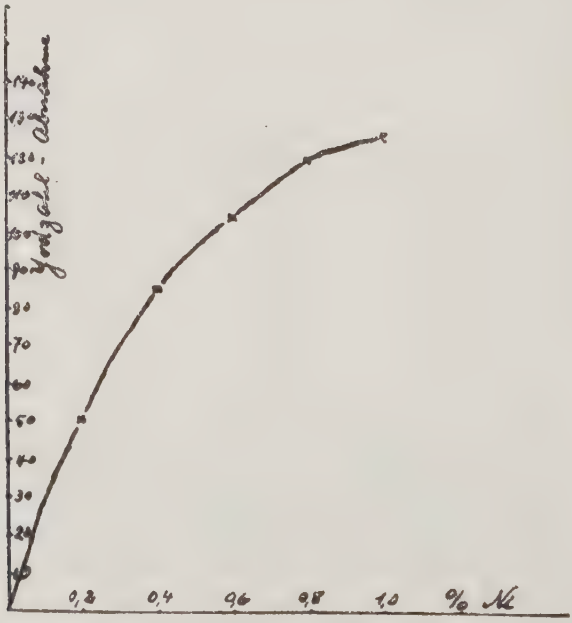
Versuche	Fritten	% Ni.	Wasserstoff	J. Z.
1.	I	0,2 %	22,5 L	85,4
2.	II	0,2 %	22,5 L	82,2
3.	III	0,2 %	22,5 L	90,0
4.	I	0,2 %	22,5 L	85,7
5.	II	0,2 %	22,5 L	82,3
6.	III	0,2 %	22,5 L	89,95

Bei den Versuchen 1—6 wurde eine Verschiedenheit der Jod-Zahlen trotz gleicher Versuchsbedingungen festgestellt. Da die etwaigen Unregelmäßigkeiten einer Zersetzung durch die besondere Art des Katalysators fortfielen, Wasserstoffmenge, Temperatur und Hydrierdauer peinlichst beachtet wurden,

konnten die Unterschiede nur an der verschiedenen Porenweite der Fritten liegen. Je feiner die Porenweite ist, um so zahlreicher sind die Gasblasen. Das Gas wird dadurch besser ausgewertet, die Hydrierung wird intensiver. Es wurden mit den gleichen Fritten jeweils 2 Versuche gemacht, die auch tatsächlich übereinstimmende Werte der Jod-Zahlen ergaben, wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist. Die Katalysatormenge wurde nunmehr gesteigert, immer die gleiche Fritte benutzt und die Jodzahlabnahme kurvenmäßig ausgewertet.

Tabelle III.

Versuche	Fritten	% Ni.	Wasserstoff	J. Z.
1.	I	0,4 %	22,5 L	51,9
2.	I	0,4 %	22,5 L	51,3
3.	I	0,6 %	22,5 L	33,5
4.	I	0,6 %	22,5 L	33,3
5.	I	0,8 %	22,5 L	16,5
6.	I	0,8 %	22,5 L	16,4
7.	I	1,0 %	22,5 L	9,38
8.	I	1,0 %	22,5 L	9,5



Bei Verwendung der gleichen Fritte wurden übereinstimmende Werte erzielt. Die kurvenmäßige Auswertung der Jodzahlabnahme bei Erhöhung der Katalysatormenge zeigte ebenfalls ein regelmäßiges Ansteigen. Bei weiteren Versuchen stellte sich leider nach einiger Zeit der Uebelstand heraus, daß sich im Katalysatorgemisch durch freie Fettsäuren Nickelseifen bildeten. Hierdurch schied sich das Nickel während der Versuche kolloidal aus und war aus dem Oel durch Filtration schwer zu entfernen. Außerdem beeinflußte das kolloidale Nickel die Hydrierung erheblich, d. h. es beschleunigte sie und erzielte Jod-Zahlen, die zu Vergleichen mit den übrigen Versuchen nicht mehr verwandt werden konnten. Diese Feststellung der erhöhten Wirksamkeit von kolloidalem Nickel haben Ellis[1]) und Richardson[2]) gemacht. Leimdörfer[3]) berichtet ebenfalls über kolloidale Nickelkatalysatoren von erstaunlicher Aktivität.

Versuchsreihe III.) Um der Gefahr einer Metallseifenbildung zu entgehen, wurde mit einem im inerten Medium zersetzten Katalysator IC a, Nickelformiat reduziert und suspendiert in Hartparaffin, gearbeitet. Der Katalysator wurde mit dem Oel in der Kerzenfritte unter Durchleiten von CO_2 auf 220° erwärmt. Darauf wurde auf Wasserstoff umgeschaltet.

Tabelle IV.

Versuche	Fritten	% Ni.	Wasserstoff	J. Z.
1.	I	0,2 %	22,5 L	62,7
2.	I	0,2 %	22,5 L	77,8
3.	II	0,2 %	22,5 L	52,8
4.	II	0,2 %	22,5 L	60,2
5.	III	0,2 %	22,5 L	56,2
6.	III	0,2 %	22,5 L	64,3
7.	IV	0,2 %	22,5 L	51,4
8.	IV	0,2 %	22,5 L	57,8
9.	V	0,2 %	22,5 L	63,7
10.	V	0,2 %	22,5 L	57,4

[1]) Amer. Pat. 1092 206.
[2]) Amer. Pat. 1115 045.
[3]) Seifensieder Ztg. 1931, S. 807.

Die Jodzahlen obiger Versuchsreihe waren derart ungleich, trotz der Doppelversuche mit den gleichen Fritten, daß dieses nur an der Inhomogenität des Katalysators liegen konnte. Wahrscheinlich war die Durchmischung nicht gleichmäßig, da das Hartparaffin für diese Zwecke zu weich ist und sich nicht genügend pulvern läßt.

Versuchsreihe IV.) Nunmehr wurde das Nickelformiat im Stearinsäureester reduziert und suspendiert, der Katalysator IC mit dem Oel in der Kerzenfritte unter Durchleiten von CO_2 auf 220° erwärmt, darauf auf Wasserstoff umgeschaltet.

Tabelle V.

Versuche	Fritten	% Ni.	Wasserstoff	J. Z.
1.	I	0,2 %	22,5 L	60,3
2.	I	0,2 %	22,5 L	54,7
3.	II	0,2 %	22,5 L	65,3
4.	II	0,2 %	22,5 L	59,8
5.	III	0,2 %	22,5 L	61,2
6.	III	0,2 %	22,5 L	60,3
7.	IV	0,2 %	22,5 L	55,4
8.	IV	0,2 %	22,5 L	59,1
9.	V	0,2 %	22,5 L	65,3
10.	V	0,2 %	22,5 L	59,9

Auch hier waren die Jodzahlen zu verschieden. Der Katalysator war zu inhomogen und für weitere Versuche unbrauchbar.

Versuchsreihe V.) Es wurden Versuche mit einem Nickel- und Kupferformiat — Kieselgurkatalysator gemacht.

Wie bereits frühere Versuche bewiesen hatten, ist tatsächlich auf Zusatz von Kupfer eine Aktivierung des Nickels erreicht worden. So weisen zwei englische Patente[1]) aus den Jahren 1913 und 1914 auf diese Tatsache hin. Schönfeld[2]) bestreitet dieses und stellt lediglich fest, daß durch Kupferzusatz die Reaktionstemperatur des Nickels erheblich herabgesetzt wird, eine Feststellung, die auch Hilditch[3]) gemacht hat. Außer-

[1]) Engl. Pat. 12981 (1913); 15668 (1914);
[2]) Schönfeld „Die Hydrierung der Fette" 1932 Verl. Jul. Springer, S. 28
[3]) Prov. Roy. Soc. Soc. A. 102, 21 (1923)
Prov. Roy. Soc. Soc. A. 103, 586 (1923)

dem behaupten obige Forscher, daß die Wirkung der sogen. „Aktivatoren" sich lediglich rein mechanisch aus der Vergrößerung der Oberfläche des Nickels erklären läßt. Nach ihrer Ansicht geschieht diese Aktivierung einzig und allein durch die große Oberfläche des reduzierten Kupferoxydes, welches ausschließlich als Träger wirkt. Ein Zusatz von Kupfer würde nur bewirken, daß es die einzelnen Nickelteilchen voneinander trennt und vor dem Zusammensintern schützt. Außerdem, wenn wir die Auffassung Taylors von der Katalyse heranziehen, wird hierdurch die Anzahl der freien Nickelatome vergrößert, was als Aktivierung aufzufassen ist, wenn sie auch nur mechanisch bedingt ist.

Der Katalysator D wurde mit dem Oel in die Fritte gegeben und im CO_2-Strom bei 220° 2 Std. zersetzt. Die nachfolgende Hydrierung dauerte 1 Std.

Tabelle VI.

Versuche	Fritten	% Ni.	% Cu.	Wasserstoff	J. Z.
1.	I	0,18	0,02	22,5 L	22,0
2.	I	0,18	0,02	22,5 L	17,3
3.	II	0,18	0,02	22,5 L	25,5
4.	II	0,18	0,02	22,5 L	36,4
5.	III	0,18	0,02	22,5 L	42,7
6.	III	0,18	0,02	22,5 L	42,4
7.	IV	0,18	0,02	22,5 L	29,5
8.	IV	0,18	0,02	22,5 L	23,8
9.	V	0,18	0,02	22,5 L	17,0
10.	V	0,18	0,02	22,5 L	20,2

Diese Versuchsreihe zeigte wiederum zu große Unterschiede in den Jodzahlen. Dieses konnte nur an der ungleichmäßigen Verteilung der einzelnen aktiven Nickelatome liegen. Als positives Ergebnis war eine Steigerung der Hydrierung gegenüber früheren Versuchen mit 0,2 % Ni festzustellen.

Versuchsreihe VI.) Da die Versuche I—V zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt hatten, und dieses in der Hauptsache auf Unregelmäßigkeiten bei der Zersetzung oder ungleichmäßiger Verteilung des Nickels auf Trägern oder im inerten Medium zurückzuführen war, wurden Versuche mit einem Nickelkatalysator

ohne Träger gemacht, der aus Nickelformiat im Vakuum reduziert war und luftdicht in Ampullen aufbewahrt wurde. Die Ampulle mit dem Katalysator II A wurde unter Oel geöffnet, um Luftzutritt zu vermeiden, dann einige Male mit Aether ausgespült, und das Nickel mit dem Oel in der Kerzenfritte unter Durchleiten von CO_2 auf 220° erwärmt. Darauf wurde auf Wasserstoff umgeschaltet und 1 Std. hydriert.

Tabelle VII.

Versuche	Fritten	% Ni.	Wasserstoff	J. Z.
1.	I	0,2 %	22,5 L	85,2
2.	I	0,2 %	22,5 L	85,9
3.	I	0,2 %	22,5 L	92,3
4.	I	0,2 %	22,5 L	97,9
5.	I	0,2 %	22,5 L	102,0

Die Versuche ergaben schwache Hydrierungen, die an Stärke immer mehr abnahmen, trotzdem die Katalysatoren in einem Arbeitsgang gleichzeitig unter vollständig gleichen Bedingungen hergestellt worden waren. Vermutlich trat eine Oberflächenveränderung der Nickelteilchen ein.

Alle bisherigen Versuche zur Herstellung eines eichfähigen Katalysators waren entweder an der unregelmäßigen Anordnung der aktiven Nickelteilchen oder an ihrer Empfindlichkeit gegenüber chemischen Einflüssen (z. B. Fettsäure) gescheitert.

Das Nickel erschien also für einen Einheitskatalysator kaum geeignet, da keine reproduzierbaren Hydrierungen zu erlangen waren.

Versuchsreihe VII.) Die mit dem Katalysator II B, Nickelstearat, geplanten Versuche konnten nicht zum Abschluß gebracht werden, da ein zu starkes Schäumen des Oeles nach der Katalysatorzugabe ein Erhitzen in der Fritte auf die notwendige Zersetzungstemperatur von 220° nicht ermöglichte.

Versuchsreihe VIII.) Es folgten Versuche mit Platinkatalysatoren, die Nickelkatalysatoren gegenüber den Vorzug haben, daß sie sehr aktiv und unempfindlicher gegen chemische Einflüsse sind. Für die technische Fetthärtung kommen sie nicht in Frage, da sie zu kostspielig sind.

1.) Der Katalysator III A, Platin auf Bariumsulfat, wurde mit dem Oel in der Fritte auf 220° im CO_2-Strom erwärmt. Darauf wurde auf Wasserstoff umgeschaltet und 1 Std. hydriert.

Tabelle VIII.

Versuche	Fritte	% Pt.	Wasserstoff	J. Z.
1.	II	0,04 %	22,5 L	86,3
2.	II	0,04 %	22,5 L	79,5
3.	II	0,04 %	22,5 L	83,4
4.	II	0,04 %	22,5 L	85,3
5.	II	0,04 %	22,5 L	81,2

Die Jodzahlen obiger Versuche sind sehr verschieden. Eine Inhomogenität kam wegen der Feinheit des Katalysators und seiner sorgfältigen Herstellungsart nicht in Frage. Dagegen war zu beobachten, daß der Katalysator sich während der Versuche infolge seiner Schwere auf dem Frittenboden festsetzte, wodurch die gewünschte gleichmäßige Durchmischung nicht stattfand. Hieraus ist die Verschiedenheit der Jodzahlen zu erklären.

2.) Der Katalysator III B, Platin auf Silicagel, wurde mit dem Oel in der Fritte auf 220° unter Durchleiten von CO_2 erwärmt. Darauf wurde auf Wasserstoff umgeschaltet und 1 Std. hydriert.

Tabelle IX.

Versuche	Fritte	% Pt.	Wasserstoff	J. Z.
1.	II	0,04 %	22,5 L	70,3
2.	II	0,04 %	22,5 L	68,3
3.	II	0,04 %	22,5 L	71,0
4.	II	0,04 %	22,5 L	67,9
5.	II	0,04 %	22,5 L	68,8

Die Jodzahlen waren auch hier sehr verschieden, trotzdem gute Härtungen erzielt wurden. Auch hier war zu beobachten,

daß der Katalysator teilweise auf dem Frittenboden lag und nicht gleichmäßig in dem Oel verteilt war.

3.) Der Katalysator III C, Platin auf aktiver Kohle, wurde mit dem Oel in der Kerzenfritte unter Durchleiten von CO_2 auf 220° erwärmt. Darauf wurde auf Wasserstoff umgeschaltet und in den Versuchen 1—3 eine Stunde, den Versuchen 4—9 zwei Stunden mit 22,5 L Wasserstoff pro Std. hydriert.

Tabelle X.

Versuche	Fritten	% Pt.	Wasserstoff	J. Z.
1.	I	0,04 %	22,5 L	79,0
2.	I	0,04 %	22,5 L	79,8
3.	I	0,04 %	22,5 L	79,45
4.	I	0,04 %	45,0 L	50,9
5.	I	0,04 %	45,0 L	51,2
6.	I	0,04 %	45,0 L	51,0
7.	II	0,04 %	45,0 L	55,75
8.	II	0,04 %	45,0 L	55,5
9.	II	0,04 %	45,0 L	55,6

Die Versuche mit diesem Katalysator brachten übereinstimmende Jodzahlen. Die Durchmischung während der Versuche war ausgezeichnet infolge des großen Schüttgewichtes dieses Katalysators. Ein Vergleich der Werte in den Versuchen 4—6 und 7—9 zeigt, daß bei verschiedenen Fritten auch verschiedene Jodzahlen erreicht werden, was auch aus den Tabellen II und III zu ersehen ist.

Schlußfolgerungen.

Aus den vorliegenden Versuchsergebnissen waren folgende Schlußfolgerungen zu ziehen:

1.) Der zu eichende Katalysator muß zersetzt sein, da, wie aus den Tabellen I. und VI. zu ersehen ist, die Zufälligkeiten der Zersetzung zu groß und außerdem unkontrollierbar sind. Zersetzte Katalysatoren ergeben,

falls sie homogen sind, sehr gute reproduzierbare Jodzahlen. (Tab. II, III und X.)

2.) Das Medium, in dem das zersetzte Nickel suspendiert ist, muß neutral sein, da die Anwesenheit freier Fettsäuren zur Bildung von Metallseifen führt (Versuchsreihe II). Ferner muß es hart und pulverisierbar sein, da der Katalysator sonst nicht gleichmäßig darin zu verteilen ist (Versuchsreihe III und IV).

3.) Der Katalysator muß eine große Oberfläche haben, also auf Trägern niedergeschlagen sein, da Reinnickelkatalysatoren bei der Zersetzung zu leicht Sinterung zeigen, und sich daher schwache und ungleiche Hydrierungen ergeben. (Versuchsreihe VI). Außerdem besteht infolge der engen Berührung der einzelnen Nickelteilchen die Gefahr kristalliner Oberflächenveränderung.

4.) Der Träger muß fein und leicht sein (Versuchsreihe VIII), da sonst keine gleichmäßige Durchmischung stattfindet. Es kommen nur Kieselgur oder Kohle in Frage.

5.) Als Katalysatormetall eignete sich Nickel für den beabsichtigten Zweck nicht, da es chemischen Einflüssen, wie Oxydation, oder freien Fettsäuren gegenüber zu empfindlich ist. Versuche mit Platin (Versuchsreihe VIII) zeigten sehr gute Ergebnisse. Platin ist obigen Einfülssen gegenüber unempfindlicher. Außerdem hat es den Vorzug der größeren Aktivität.

6.) Trotz Verbesserung der Wasserstoffausnutzung durch die Verwendung von Kerzenfritten sind diese für analytische Zwecke nicht zu verwenden, da ein zu großer Unterschied in der Porenzahl und -weite der einzelnen Fritten besteht. Auf Grund obiger Versuchserfahrungen käme als Einheitsapparatur ein genormter Metallzylinder mit eingesetztem Metallsiebboden in Frage, ähnlich der in der Kunstseidenindustrie verwandten Spinndüsen mit einer bestimmten Anzahl von Düsen, die eine Weite von 0,05 mm haben. Man würde hier also stets die gleiche Wasserstoffausnutzung haben.

Grundsätzlich kann also festgestellt werden, daß es durchaus möglich ist, reproduzierbare Werte bei den Hydrierungen zu erlangen, sodaß bei genormten Katalysatoren und genormter Apparatur einer quantitaven Auswertung der Hydrierungen nichts im Wege steht.

II. Teil.

Versuche zur Aktivierung von Reinnickelkatalysatoren.

Allgemeiner Teil.

Wie bereits im I. Teil (Versuchsreihe V) festgestellt worden war, ist durch Zusatz von Kupfer zu Nickel eine stärkere Hydrierung erreicht worden.

Durch weitere Versuche mit Einstoff- und Mehrstoffkatalysatoren sollte festgestellt werden, ob und wie weit es möglich ist, die katalytische Wirkung des Nickels zu steigern.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik verwandte die Bezeichnung „Aktivator" erstmalig in ihren Patentschriften und bezeichnete damit die Wirksamkeitssteigerung eines Katalysators durch Zusatz weiterer Substanzen. In ihrem Zusammenwirken leisten diese Mehrstoffkatalysatoren in quantitativer Hinsicht, also in Erhöhung der Reaktionsbeschleunigung, wie auch in qualitativer Richtung, nämlich im Sinne individueller Reaktionslenkung, oftmals bedeutend mehr als einer Summierung ihrer Einzelwirkung entspricht.[1])

Das Studium der besonders augenfälligen und technisch hochbedeutsamen Aktivatorwirkung bei den festen Kontakten heterogener Gaskatalysen hat seinen Aufschwung seit den systematischen Untersuchungen genommen, die unter Leitung von C. Bosch[2]) in der BASF durch A. Mittasch und dessen Mitarbeiter[3]) unternommen wurden.

Im Laufe überaus zahlreicher Vergleichsversuche über die Wirkung der verschiedensten Kontaktstoffe bei der von F. Haber[4]) unter Zuhilfenahme von Einstoffkatalysatoren entwickelten Hochdrucksynthese des Ammoniaks zeigte sich eine hervorragende, weit über Additivität hinausgehende Wirkung bei Verwendung verschiedenster sogen. „Mischkatalysatoren", z. B. der Kombination $Fe + Al_2O_3 + K_2O$. In Verfolgung dieses Weges erwiesen sich bei den Untersuchungen in der BASF auch für die Ammoniakoxydation (Eisenoxyd + Wismutoxyd), die Methanolsynthese ($ZnO + Cu_2O_3$) und die Crackung, die Hydrierung sowie sonstige Veredelung schwerer Kohlen-

[1]) A. Mittasch, Ztschr. f. Elektrochem. 36, Hft. 9 (1930)
[2]) Naturwissensch. Monatssch. 8, 867 (1920)
[3]) Bernthsen, Ztschr. angew. Chem. 26, S. 10 (1919)
A. Mittasch, Naturwissensch. Monatsheft 1925, S. 205
Ber. 59, 13 (1926); A. Mittasch u. W. Frankenburger, Ztschr. für Elektrochem. 35, 920 (1929)
[4]) F. Haber, Ztschr. angew. Chemie 27, 437, (1919)

wasserstoffe[1]), die Mehrstoff- den Einstoffkatalysatoren um ein Vielfaches überlegen. Erwähnt sei hier aus der Fülle des Materials die von W. Ipatiew[2]) und anderen für Hydrierung wirksam befundenen Gemische NiO bezw. Ni und AgO, sowie NiO bezw. Ni und Al_2O_3.

Aktivatoren.

Auf die tieferen Gründe der Wirkungsweise dieser Aktivatoren fester Kontaktsubstanzen kann hier nur kurz eingegangen werden[3]).

In gewissen Fällen scheint es sich um die Bildung und Erhaltung der eigentlichen Kontaktsubstanz in besonders aktiver Form zu handeln, indem der zugesetzte „Aktivator" nach Art eines Schutzkolloids das Teilchenwachstum beim „Formieren" des Katalysators begrenzt und so extrem feinkörnige, durch die eingelagerte Fremdsubstanz vor Sinterung geschützte Katalysatoroberfläche schafft,[4]) eine Auffassung, die sich mit der von Taylor[5]) über die Wirkung der Katalysatoren überhaupt sehr gut in Einklang bringen läßt.

Andere Aktivatoren ermöglichen anscheinend auch noch auf anderem Wege ein volles Ausnützen der Reaktionsfähigkeit des eigentlichen Katalysators, nämlich durch günstige Regelung von Zu- und Abtransport des Reaktionsgutes. Dank besonderer Adsorptionsfähigkeit gegenüber den Ausgangsstoffen begünstigen sie deren Zutritt zu den katalytisch wirkenden Teilen der Kontaktflächen. Handelt es sich in den angeführten Fällen um eine mehr physikalische Beeinflussung der eigentlichen Kontaktsubstanz durch einen weiteren Stoff, die erst mittelbar zu einer Erhöhung ihrer chemischen Aktivität führt, so kann auch eine unmittelbar chemische — und zwar in der Regel wechselseitige — Beeinflussung vorliegen. Im letzteren Falle sind die Einzelkomponenten der Mischkatalysatoren infolge ihrer chemischen Affinität sämtlich unmittelbar am eigentlichen katalytischen Geschehen, d. h. an der intermediären chemischen Beeinflussung des Substrates, beteiligt, jedoch so, daß eine mehr als additive Wirkung zustande kommt.

Welches waren nun die leitenden Gedanken bei der Herstellung der nun folgenden Katalysatoren? Erstrebt wurde eine Aktivitätssteigerung des Nikkels durch besonders feine Verteilung und Erlangung einer überaus inhomogenen Oberfläche. Dieses kann einmal schon durch die Herstellungsweise des Nickelkatalysators selbst, andererseits, wie wir sahen, auch durch den Zusatz von Aktivatoren wie Cu und Co erreicht werden.

---

[1]) C. Krauch, Brennstoff-Chem. 10, 9 (1929)
[2]) Ber. 43, 3387 (1910). Ber. 45, 3205 (1912).
[3]) Vergl. A. Mittasch, Ztschr. f. Elektrochem. 36, Hft. 9 (1930)
[4]) Hurst u. Rideal, Journ. Chem. Loc. London, 125, 685, 694, (1924)
[5]) Journ. physic. chem. 28, 915 (1924).

Bei der Herstellung von Formiat-Katalysatoren aus wässeriger Lösung mit Kieselgur tritt sehr leicht der Uebelstand ein, daß sich die Metall-Formiate infolge ihrer beschränkten und auch verschiedenen Löslichkeit in Wasser beim Eindampfen schon vorher in kristallinen Krusten ausscheiden, und so eine gleichmäßige Verteilung auf der Trägeroberfläche verhindern.

Nach längeren Versuchen erwies sich Pyridin als besonders geeignetes Lösungsmittel für die Formiate des Nickels, Kupfers und Kobalts bei der Niederschlagung auf Kieselgur. Obige Metallformiate bilden mit dem Pyridin Komplexe, die nach Großmann und Jäger[1]) folgende Formeln haben:

$3\ C_5H_5N + Cu\ (CHOO)_2$	Kupferformiatpyridin
$3\ C_5H_5N + Co\ (CHOO)_2$	Kobaltformiatpyridin
$3\ C_5H_5N + Ni\ (CHOO)_2$	Nickelformiatpyridin.

Der Kupferformiatkomplex bildet hellblaue Nadeln, löslich in Wasser und Pyridin,

der Kobalformiatkomplex blaßrosa Kristalle, löslich in Wasser und Pyridin, der Nickelformiatkomplex ein blaßgrünes Kristallpulver, löslich in Wasser und Pyridin.

Alle drei Komplexe verfärben sich unter Abgabe von Pyridin und Zersetzung bei etwa 200°.

Infolge der erhöhten Löslichkeit obiger Verbindungen in Pyridin gegenüber den Formiaten in Wasser war es möglich, eine gleichmäßige Verteilung auf dem Träger zu erreichen, und zwar nicht nur im Einstoffsystem, sondern auch im Mehrstoffsystem. Die Verbindungsform von Nickel und Kupfer ist, wie auch Hilditch[2]), Pickering[3]) und Grün[4]) bereits nachgewiesen haben, für die Aktivität des Katalysators im Mehrstoffsystem sehr wichtig. Es war bei der guten Löslichkeit obiger Komplexe zu erwarten, daß eine weitgehendste Annäherung der verschiedenen Metallteilchen erreicht wurde, was sich auch nachher durch die Versuche bestätigte.

[1]) Proc. Roy. Soc. London, Soc. A. 99, 490 (1920)
[2]) Proc. Roy. Soc. London, Soc. A. 102, 21 (1923)
[3]) Chem. Loc. Trans. 95, 1409 (1909)
[4]) Fahrion: „Härtung der Fette", 2. Aufl. S. 104, (1921) Braunschweig.

Versuche.

1.) Die Katalysatoren und ihre Herstellungsart.

Die Formiate des Nickels, Kupfers oder Kobalts wurden in Pyridin warm gelöst und mit der zur jeweiligen Konzentration notwendigen Menge Träger (Kieselgur puriss. „Merck". Al^2O_3 und Kaolin) gemischt und, auf dem Dampfbade unter ständigem Rühren zur Trockne eingedampft, nachdem der Großteil des überschüssigen Pyridins im Vakuum vorher abgesaugt worden war. Auf diese Weise wurden folgende Katalysatoren hergestellt:

A. Einstoffsystem.

I. Nickelformiat als Pyridinkomplex auf Kieselgur.
1 gr Nickel entsprachen 10,0 Katalysator.

II. Nickelformiat als Pyridinkomplex auf Kaolin.
1 gr. Nickel entsprachen 13,0 Katalysator.

III. Nickelformiat als Pyridinkomplex auf Tonerde (Al_2O_3)
1 gr Nickel entsprachen 13,0 Katalysator.

IV. Kupferformiat als Pyridinkomplex auf Kieselgur, 10 % Cu.

B. Zweistoffsystem.

V. 1.) Ni-formiat + Cu-formiat als Pyridin-Komplex auf Kieselgur. 9 % Ni + 1 % Cu

2.) „ „ „ 8 % Ni + 2 % Cu

3.) „ „ „ 7 % Ni + 3 % Cu

4.) „ „ „ 6 % Ni + 4 % Cu

5.) „ „ „ 5 % Ni + 5 % Cu

6.) Ni-formiat + Cu-formiat als Pyridinkomplex auf Kieselgur 4 % Ni + 6 % Cu

7.) „ „ „ 3 % Ni + 7 % Cu

8.) „ „ „ 2 % Ni + 8 % Cu

9.) „ „ „ 1 % Ni + 9 % Cu

10.) Ni-formiat als Pyridinkomplex auf Kieselgur, welches mit einer 10 % Aluminium enthaltenden Lösung von Al-triformiat (Zschimmer und Schwarz, chem. Fabrik, Greiz-Dölau) getränkt und getrocknet wurde.
10 % Nickel + 10 % Aluminium

11.) 10 % Nickel mit 10 % Cu + 10 % Aluminium.

C. Dreistoffsystem.

VI.

1.) Ni-formiat + Cu-formiat als Pyridinkomplex auf Al-formiat-Kieselgur wie unter IV. 10.)
7 % Ni + 3 % Cu + 10 % Al.

2.) desgl. mit 5 % Ni + 5 % Cu + 10 % Al.

3.) desgl. mit 3 % Ni + 7 % Cu + 10 % Al.

4.) desgl. mit 1 % Ni + 9 % Cu + 10 % Al.

5.) Ni-formiat + Cu-formiat als Pyridinkomplex auf Al-formiat-Kieselgur zersetzt. 9 % Ni + 12 % Cu + 10 % Al.

6.) desgl. mit 7 % Ni + 3 % Cu + 10 % Al.

7.) desgl. mit 5 % Ni + 5 % Cu + 10 % Al

VII.

1.) Ni-formiat + Cu-formiat + Co-formiat als Pyrindinkomplex auf Kieselgur
8 % Cu + 1,5 % Ni + 0,5 % Co.

2.) desgl. mit 9 % Cu + 0,5 % Ni + 0,5 % Co.

3.) desgl. mit 8 % Cu + 1 % Ni + 1 % Co.

2.) Die Versuche und ihre Auswertung.

Die Arbeitsweise bei den nun folgenden Versuchen war folgende:

Der Katalysator wurde im Verbrennungsrohr unter Durchleiten von Wasserstoff bei 220° 1 Stunde reduziert, nach dem Erkalten im CO_2-Strom sofort in das Oel gegeben und dieses Gemisch in der Kerzenfritte unter Durchleiten von CO_2 auf 220° erwärmt. Anschließend wurde bei 220° hydriert.

Versuchsreihe I.

Es wurden mehrere Hydrierungen mit den Einstoffkatalysatoren gemacht zum Vergleich mit einem Nickelformiatkatalysator auf Kieselgur, aus wässeriger Lösung hergestellt.

Tabelle XI.

Katalyastor	% Ni	Fritte	Wasserstoff	J. Z.
A I.	0,2	I	22,5 L	56,5
A II.	0,2	I	22,5 L	62,6
A III.	0,2	I	22,5 L	62,0
A IV.	,02 % Cu	I	22,5 L	—
Ni-formiat auf Kieselgur	0,2	I	22,5 L	85,4

Hieraus war einmal zu ersehen, daß tatsächlich durch die Verwendung des Pyridinkomplexes der erwartete Effekt eintrat und eine weitere Senkung der Jodzahl um fast 30 Einheiten festzustellen war; weiterhin ergab sich, daß Kieselgur auf Grund seines größeren Schüttgewichtes bessere Hydrierungen erbrachte als Kaolin oder Tonerde. Kupfer für sich ergab keine Hydrierung.

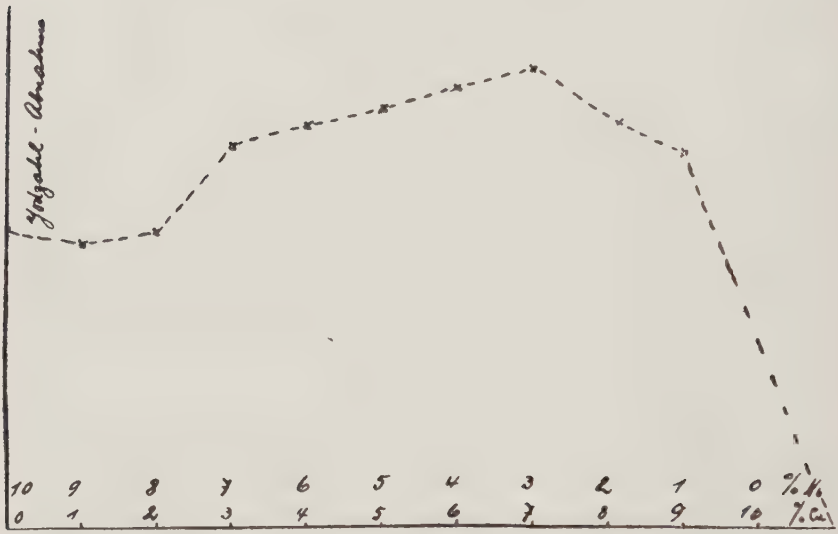
Versuchsreihe II.

Die Katalysatoren BV 1—11 wurden nunmehr auf ihre Wirksamkeit untersucht:

Tabelle XII.

Katalysatoren:	% Ni	% Cu	Fritte	Wasserstoff	J. Z.
A I	0,2	—	I	22,5 L	56,5
B V_1	0,18	0,02	„	„	60,2
B 2	0,16	0,04	„	„	56,7
B 3	0,14	0,06	„	„	31,1
B 4	0,12	0,08	„	„	27,6
B 5	0,1	0,1	„	„	22,7
B 6	0,08	0,12	„	„	17,4
B 7	0,06	0,14	„	„	10,3
B 8	0,04	0,16	„	„	24,5
B 9	0,02	0,18	„	„	35,8
A IV	—	0,2	„	„	136,0

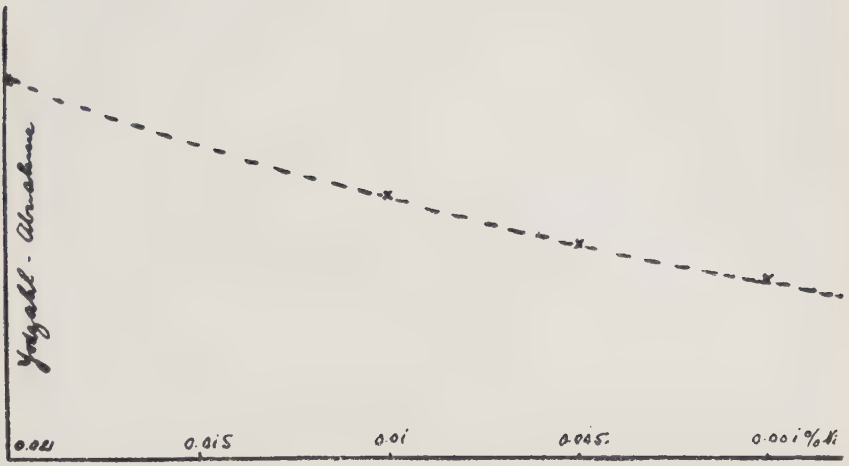
Obige Versuchsreihe zeigt eine Aktivierung des Systems bis zu einem Gehalt von 7 % Kupfer und 3 % Nickel. Bei gleichen Katalysatoren, die aus wässriger Lösung auf Kieselgur niedergeschlagen waren, lag das Maximum bei dem Mischwert von 5 % Nickel und 5 % Kupfer.



Mit dem Katalysator B V_9, 1 % Ni + 9 % Cu, wurden noch einige Versuche gemacht unter Senkung der Katalysatormenge.

Tabelle XIII.

Katalysator:	% Ni	% Cu	Fritte	Wasserstoff	J. Z.
B V_9	0,02	0,18	I	22,5 L	35,8
„	0,01	0,09	I	„	67,8
„	0,005	0,045	I	„	81,0
„	0,001	0,009	I	„	90,3



Aus vorstehenden Versuchen ist ersichtlich, daß noch bei einem Metallgehalt von 0,01 % (0,001 Ni + 0,009 Cu) eine gute Härtung und Senkung der Jodzahl um 46 Einheiten zu erzielen war.

Versuchsreihe III.

Es wurden nunmehr Versuche mit den Mehrstoff-Katalysatoren B $V_{10\ u.\ 11}$ und C VI_{1-4} angestellt, um zu sehen, ob ein Zusatz von Aluminiumformiat noch eine Steigerung des obigen Zweistoffsystems Ni + Cu ergibt.

Tabelle XIV.

Katalysator:	% Ni	% Cu	% Al	Wasserstoff	J. Z.
B V_{10}	0,2	—	0,2	22,5 L	62,0
C VI_1	0,14	0,06	„	„	41,0
C 2	0,1	0,1	„	„	36,3
C 3	0,06	0,14	„	„	55,0
C 4	0,02	0,18	„	„	60,0
B V_{11}	—	0,2	„	„	—

Der Zusatz von Aluminium-formiat ergab eine Verschlechterung der Hydrierung gegenüber der vorigen Versuchsreihe. Wahrscheinlich war dies daraus zu erklären, daß das Aluminium-formiat das feinporige Gerüst des Kieselgurs verstopfte, und so eine kleinere Oberfläche der aktiven Metallteilchen entstand.

Versuchsreihe IV.

In Verfolg obiger Versuche wurde nunmehr mit den Katalysatoren C VI_{5-7} gearbeitet, die das Aluminium bereits zersetzt enthielten:

Tabelle XV.

Katalysator:	% Ni	% Cu	% Al	Wasserstoff	J. Z.
C VI_5	0,18	0,02	0,2	22,5 L	77,5
C 6	0,14	0,06	„	„	69,8
C 7	0,1	0,1	„	„	60,0

Die Jodzahlen lagen noch höher. Das gebildete Al_2O_3 hatte wahrscheinlich die Oberfläche des Kieselgurs durch Verstopfen der Poren verkleinert. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Aluminium in der verwandten Form nicht aktivierend sondern hemmend wirkte.

Versuchsreihe V.

Die Hydrierungsversuche mit den Katalysatoren C VII_{1-3} brachten folgende Ergebnisse:

Tabelle XVI.

Katalysator:	% Ni	% Cu	% Co	Wasserstoff	J. Z.
C VII_1	0,03	0,16	0,01	22,5 L	29,3
C 2	0,01	0,18	0,01	„	37,5
C 3	0,02	0,16	0,02	„	33,0
C 4	0,0075	0,04	0,0025	„	90,0

Auch ein Zusatz von Kobalt brachte keine Verbesserung der Hydrierung gegenüber dem Zweistoff-System Ni + Cu.

Versuchsreihe VI.

Wie auch Hilditch feststellte[1]), setzt der Zusatz von Kupfer die Reduktionstemperatur des Nickels erheblich herunter, womit zum Teil auch die sogen. „aktivierende" Wirkung des Kupfers begründet wird. Die Katalysatoren BV_{10}, CVI_{1-3} wurden bei verschiedenen Tempearturen reduziert, und Hydrierungen damit angestellt.

Tabelle XVII.

Katalysator:	% Ni	% Cu	% Al	Red. Temp.:	J. Z.
B V_{10}	0,2	—	0,2	180°	64,0
„	„	—	„	220°	62,0
„	„	—	„	280°	41,0
CVI_1	0,14	0,26	„	180°	48,0
„	„	„	„	220°	41,0
„	„	„	„	280°	56,0,
CVI_2	0,1	0,1	„	180°	40,0
„	„	„	„	220°	36,3
„	„	„	„	280°	55,0
CVI_3	0,06	0,14	„	180°	58,2
„	„	„	„	220°	55,0
„	„	„	„	280°	68,0

Wie aus obiger Tabelle ersichtlich ist, setzt der Zusatz von Kupfer die Reduktionstemperatur des Nickels tatsächlich herunter. Hingegen ist auch festzustellen, daß die Reduktionstemperatur von 220° für die vorliegenden Katalysatoren die günstigste ist. Vermutlich ist die Zersetzung des Formiat-Pyridin-Komplexes bei 180° nicht ausreichend.

[1]) Pr. Roy. Soz. Ser. A. 103, 586, (1923)

D. Schlußfolgerung.

I. Die Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel bei der Herstellung der Ni-, Cu- oder Co-formiatkatalysatoren auf Kieselgur bedeutet einen Fortschritt infolge der hier möglichen feinen Verteilung der Formiate auf dem Träger und auch unter sich durch die Komplexbildung. Die Hydrierungen sind (Tabelle XI) dadurch intensiver.

II. Kupfer wirkt dem Nickel zugesetzt als Aktivator bis zu einem Mischwert von 70 % Cu und 30 % Nickel im Katalysatormetall.

III. Der Zusatz von Kupfer setzt die Reduktionstemperatur des Nickels herab.

IV. Zusätze von Al und Co wirken hemmend auf Ni-Cu-Katalysatoren.

V. Die beste Trägersubstanz ist Kieselgur.

Anhang.

Versuche mit Kupferhydrid.

Der Zweck der nun folgenden Versuche mit frisch bereitetem Kupferhydrid war es, festzustellen, ob Kupferhydrid für sich die Eigenschaft besitzt, durch Abgabe von atomarem Wasserstoff eine Hydrierung von Oel zu erreichen.

Fokin[1]) und auch Erdmann[2]) waren der Ansicht, daß sich intermediärbildende Hydride bezw. Hydrüre die Rolle der Wasserstoffüberträger bei der Hydrierung von Fetten spielen.

Armstrong und Hilditch[3]) sowie Taylor[4]) nehmen an, daß die Uebertragung über die Komplexbildung von ungesättigter Verbindung, Katalysatormetall und Wasserstoff geht, wobei der ausgesprochene selektive Charakter der Katalysatoren zu betonen ist. Die Katalyse hängt also ganz von der chem. Affinität des Katalysators zur ungesättigten Verbindung ab.

Das Kupferhydrid wurde nach F. Nerdel[5]) hergestellt:

21 gr unterphosphorige Säure wurden in 300 ccm Wasser gelöst und mit der 60—65° warmen Lösung von 25 gr Kupfersulfat in 100 ccm Wasser und 20 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure versetzt. Darauf ließ man die Lösung 24 Std. stehen, filtrierte den Kupferwasserstoff ab, wusch gut nach und trocknete mit Alkohol und Aether.

Der frisch gefällte Kupferwasserstoff ist rotbraun bis schokoladebraun. Dieser frische Kupferwasserstoff ist laut Nerdel (Diss.) im Gegensatz zu den Wohl'schen[6]) Angaben auch im ätherfeuchten Zustand nicht ganz ungefährlich. Versucht man jedoch durch Abpumpen des Aethers ihn vollkommen trocken zu erhalten, so tritt augenblicklich heftiges Verpuffen unter schwadenförmiger Ausscheidung von elementarem Kupfer ein. Etwas gealterter Kupferwasserstoff ist tiefschwarz, enthält im Durchschnitt 60 % CuH und ist längere Zeit gefahrlos zu handhaben.

---

[1]) Chem. Ztrlbl. 1906, II, 759, 1907, I, 324; II, 1324; 1908 1905
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 1915, 91, 469.
[3]) E. F. Armstrong u. T. P. Hilditch Pr. Roy. Sa. 96, 137 (1919)
Pr. Roy. Sa. 98, 27, (1920)
[4]) H. S. Taylor, Pr. Roy. Soc. (A) 108, 105 (1925)
H. S. Taylor, Journ. phys. Chem. 30, 150, (1926)
[5]) F. Nerdel: „Ueber die Umlagerung cyclohexylsubstituierter Pinakone". Diss. Greifswald 1935
[6]) Wohl. Ber. 45, 322 (1912).

Folgende Versuche wurden angestellt:

1.) 20,0 Sojaöl wurden in der Fritte mit 9,0 Cu_2H_2 unter Durchleiten von Stickstoff vorsichtig 2 Std. auf 150° erhitzt. Das Oel zeigte keinerlei Veränderung. Die Jodzahl war 136,0, also unverändert.

2.) 20 gr Sojaöl in der Fritte mit 9 gr Cu_2H_2 unter Durchleiten von Wasserstoff (22,5 L pro Std.) 2 Std. auf 2.0° erwärmt, erbrachten die Jodzahl 136,0.

3.) 10 gr Sojaöl im Bombenrohr mit 6 gr Cu_2H_2 4 Std. auf 150° erwärmt, ergaben die Jodzahl 136,0.

4.) Beim 4-stündigen Erwärmen von 10 gr Sojaöl mit 6 gr Cu_2H_2 im Bombenrohr auf 220° war die Jodzahl 132,4. Die Refraktionszahl lag bei 1,4630 (1,4620). Das Oel hatte sich teilweise polymerisiert.

5.) 10 gr Sojaöl wurden mit 0,3145 gr Nickelformiat — 1 % Ni im CO_2-Strom bei 220° 3 Std. erhitzt. Das-NiOelgemisch mit 6 gr Cu_2H_2 im Bombenrohr 4 Std. auf 250° erwärmt, ergab eine sichtbare Härtung. Die Jodzahl war 117,5, die Refraktionszahl 1,4565 (1,4620).

6.) Obiger Versuch mit 0,6290 gr Nickel-formiat — 2 % Ni. Beim 5-stündigen Erwärmen des Ni-Oelgemisches mit 6 gr Cu_2H_2 auf 180° trat ebenfalls eine sichtbare Härtung ein. Die Jodzahl war 90,0, die Refraktionszahl 1,4550 (1,4620).

Aus obigen Versuchen geht klar hervor, daß Hydride selbst nicht die Wasserstoffüberträger sind, sonst hätte auch Kupferhydrid für sich Härtungen ergeben müssen. Es kommt mehr auf die chemische Affinität des Katalysatormetalles zur ungesättigten Verbindung an; dieses ist aus einem Zusatz von Nickel zu ersehen.

Vorstehende Arbeit wurde im Institut für Pharmazie u. chem. Technologie der Universität Münster auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. P. Kaufmann ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Kaufmann, für sein stets gezeigtes Interesse und die wohlwollende Förderung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Außerdem danke ich dem Assistenten Herrn Dr. Pardun für seine stete Hilfsbereitschaft bei der Aufstellung der Versuche.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Hans K r a u s s e r , am 22. 7. 09 zu Hamm (Westf.) als Sohn des Oberstudienrates Dr. E. Krausser und seiner Ehefrau Hermine geb. Honeck. Nach dreijährigem Besuch der evgl. Südschule trat ich in die städt. Oberrealschule zu Hamm ein, die ich Ostern 1927 mit dem Reifezeugnis verließ, um mich dem Apothekerberuf zu widmen. Nach zweijähriger Praktikantenzeit in der Apotheke Th. Schmitz zu Herringen bestand ich Ende März 1929 die pharmazeutische Vorprüfung vor der Regierungskommission zu Arnsberg mit „sehr gut". Nach weiterer einjähriger praktischer Tätigkeit in der Stadtapotheke zu Rastatt i. B. begann ich im Sommersemester 1930 mit dem pharmazeutischen Studium an der Universität zu Münster i. W. Im April 1932 bestand ich das pharmazeutische Staatsexamen zu Münster mit „gut". Anschließend arbeitete ich wissenschaftlich am Institut für Pharmazie und chemische Technologie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. P. K a u f m a n n , mit einer Unterbrechung von 1 ½ Jahren, die ich in Apotheken verbrachte.

Meine Lehrer in Münster waren die Herren: Benecke, von Bruchhausen, Hannig, Schenck, G. Schmidt und Senftleben.